1834

Thinus





APPLICATION DE LA POLARISATION CIRCULAIRE A L'EXAMEN DE PLUSIEURS SUBSTANCES ORGANIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

LE 26 AVRIL 1834,

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN.

PAR F. THINUS,

ÉLÈVE INTERNE EN PHARMACIE DES HÔPITAUX CIVILS DE PARIS.

Paris.

IMPRIMERIE ET FONDERIE DE FAIN,

RUE RACINE, N°. 4, PLACE DE L'ODÉON.

1834.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ
DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Richard.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange. . . .	Directeur.
Pelletier.	Directeur adjoint.
Robiquet.	Secrétaire.

PROFESSEURS.

Bussy. . . . . Caventou.	Chimie.
Le Canu. . . . . Soubeiran.	Pharmacie.
Guibourt. . . . . Guilbert.	Histoire naturelle.
Guiart. . . . . Clarion.	Botanique.

A MON PÈRE,

A

MA MÈRE.

Témoignage d'une tendre affection.

A M. BIOT,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respect et d'une sincère reconnaissance.

F. THINUS.

POLARISATION CIRCULAIRE.



On sait que lorsqu'un rayon de lumière simple est réfléchi spéculairement par une surface polie non métallique, et qu'on l'analyse au moyen d'un prisme achromatique doué de la double réfraction, il manifeste des propriétés symétriques tant à gauche qu'à droite du plan suivant lequel il avait été réfléchi. On dit alors qu'il est polarisé suivant ce plan. Mais si, avant d'analyser ce rayon au moyen du prisme cristallisé, on le fait passer à travers une lame de cristal de roche perpendiculaire à l'axe, cette symétrie ne se trouve plus. Les rayons colorés, composant le rayon de lumière simple, sont plus ou moins déviés du plan de polarisation primitif. C'est à ce genre de phénomène, observé la première fois par M. Arago, qu'on a donné le nom de *polarisation circulaire*.

En cherchant par l'expérience les lois de ces phénomènes, M. Biot a obtenu les résultats suivans :

1°. Les déviations qu'une même épaisseur de cristal imprime aux différens rayons colorés dont la lumière blanche se compose, croissent avec la réfrangibilité en raison inverse du carré des longueurs des accès.

2°. Ce rapport est sensiblement le même dans toutes les substances qui exercent ce genre d'action, en exceptant l'acide tartrique.

3°. Pour chaque substance, la déviation du plan de polarisation d'un même rayon simple est proportionnelle à l'épaisseur de la plaque, ce qui produit une véritable rotation.

4°. Si l'on interpose dans le trajet d'un rayon polarisé deux substances douées de propriétés rotatoires contraires, la seconde défait en tout ou en partie la rotation que la première avait imprimée au plan de polarisation des rayons; et, selon qu'elle est moins ou plus ou également épaisse, elle laisse subsister un excès de la rotation primitive, ou donne elle-même un excès dans son sens propre, ou enfin détruit complétement la rotation que la première avait imprimée au rayon. Cette compensation se produit également avec des substances solides, liquides ou gazeuses, placées successivement ou même mêlées, pourvu qu'elles n'agissent point chimiquement les unes sur les autres.

5°. Pour chaque substance, l'arc de déviation est proportionnel au nombre des molécules qui se trouvent dans le trajet du rayon lumineux, indépendamment de l'intervalle plus ou moins considérable que l'on peut établir accidentellement entre les particules de la substance, en modifiant leur aggrégation. M. Biot a confirmé ce résultat de deux manières : 1°. en suivant une substance, l'essence de térébenthine, depuis l'état solide en combinaison avec l'acide hydrochlorique, jusques et y compris l'état de vapeur; 2°. en formant des dissolutions de sucre de cannes de proportions diverses, et montrant qu'elles assignent toujours au sucre le même pouvoir de rotation moléculaire, lorsqu'on a égard à la longueur du trajet et à la densité.

De ces faits, M. Biot a conclu que cette action des corps sur un rayon polarisé était une propriété moléculaire, et que, manifestée dans un corps par le sens de son action ou l'intensité de son pouvoir, elle devenait une condition caractéristique de son état moléculaire actuel.

APPLICATION

DE LA

POLARISATION CIRCULAIRE

A L'EXAMEN

DE PLUSIEURS SUBSTANCES ORGANIQUES.

M. Biot, ayant reconnu qu'un grand nombre de substances organiques, telles que les gommes, les sucres, les huiles essentielles, le camphre, etc., étaient douées de la propriété rotatoire, se servit de ce phénomène pour étudier la constitution moléculaire de ces corps, et pour examiner le mode progressif par lequel s'opèrent les modifications que l'amidon, les gommes et les sucres éprouvent, lorsqu'on les soumet à l'action de certains agens chimiques et physiques.

Je vais passer en revue dans cette thèse les résultats que ce savant a obtenus de ses expériences, et j'y ajouterai quelques observations qui me sont particulières.

Amidon.

L'amidon existe dans le plus grand nombre des végétaux où il est associé à d'autres substances, gluten, huile essentielle, etc., qui en modifient les propriétés. C'est surtout des graines des céréales et des racines tubérculeuses du *solanum tuberosum*, qu'on le retire ordinairement.

A l'état de pureté, il est sous forme de poudre blanche, d'apparence cristalline, craquant sous les doigts, et insoluble à froid dans tous les véhicules. Sa propriété distinctive est de se colorer en bleu par l'iode.

M. Raspail a constaté, par des expériences faites sous le microscope, que les particules qui composent la fécule ne sont pas de simples poussières informes, telles qu'on en obtient par la trituration des corps inorganiques, mais bien de véritables corps organisés qui consistent en globules de grosseur et de forme variables, selon l'espèce de végétal d'où la fécule a été retirée. Ces globules sont transparens et contiennent une matière intérieure d'apparence gommeuse, que recouvre une enveloppe corticale insoluble dans l'eau à froid et à chaud.

Cette gomme intérieure avait seulement été indiquée par M. Raspail, et nommée *amidine* par M. Chevreul; mais ce sont MM. Biot et Persoz qui les premiers l'ont obtenue isolée à l'aide de procédés faciles qui permettent maintenant de la préparer en grand pour les besoins des arts et de la médecine. M. Biot a donné à cette substance le nom de *dextrine* pour la désigner par le caractère spécial que lui donnent le sens et l'énergie de son pouvoir rotatoire; car aucune substance organique jusqu'ici connue ne dévie aussi fortement les plans de polarisation des rayons lumineux.

Les procédés employés à l'extraction de la dextrine n'étant pas généralement connus, je vais les rapporter ici avec quelques détails, en y joignant les observations que j'ai été à portée de faire sur ces préparations.

On retire la dextrine de la fécule de pomme-de-terre par différens procédés.

1°. *Par l'eau.* Si l'on fait chauffer jusqu'à l'ébullition un mélange de 10 grammes de fécule et 500 grammes d'eau, qu'on le maintienne à cette température de 100° centésimaux pendant quelques minutes, on obtient

une liqueur opaline légèrement mucilagineuse, qui, jetée sur un filtre de papier, le plus fin possible, passe lentement au travers et y laisse une petite quantité de cette gelée, connue sous le nom d'empois. Si on examine cette matière au microscope, on reconnaît qu'elle est formée par les enveloppes corticales déchirées, agglutinées entre elles par des portions de la matière soluble amenée à l'état d'insolubilité par le refroidissement.

La liqueur qui a filtré très-limpide possède la propriété de dévier fortement à droite les plans de polarisation de la lumière. Pour obtenir la dextrine qu'elle contient, il suffit de l'évaporer doucement à la chaleur du bain-marie ou à l'étuve chauffée assez fortement pour que la dessiccation soit prompte, car dans le cas contraire la dextrine éprouve des modifications très-remarquables; c'est ainsi, qu'ayant abandonné pendant trois semaines à l'évaporation spontanée une solution de dextrine, j'en retirai une matière légèrement colorée en jaune, qui n'était plus soluble dans l'eau, mais s'y gonflait à la manière de la gomme adragante et de la gomme du pays.

Si on évapore la liqueur qui contient la dextrine à la température de 100° c. soutenue jusqu'à ce que l'évaporation soit entièrement terminée, il se précipite vers la fin une matière blanche très-consistante, cornée, et qui refuse obstinément de se redissoudre dans l'eau, même à l'aide d'une ébullition long-temps prolongée.

Dans ces deux cas, la dextrine a subi bien évidemment des modifications dans sa constitution moléculaire.

Lorsqu'elle a été desséchée avec les précautions nécessaires, la dextrine obtenue par ce procédé est en lames transparentes, incolores et presque sans saveur; elle est très-pure.

2°. *Par l'acide sulfurique.* L'action de l'acide sulfurique sur l'amidon se divise en plusieurs phases bien distinctes, que les caractères donnés par la polarisation

ont permis à MM. Biot et Persoz de suivre pour ainsi dire pas à pas. L'expérience fut faite ainsi :

On prit 500 grammes de fécule, 1,390 grammes d'eau distillée, 120 grammes d'acide sulfurique. Après avoir mêlé l'acide avec la plus grande partie de l'eau, on porta le mélange à l'ébullition, et on y versa graduellement la fécule délayée dans le reste de l'eau. Cette opération ayant refroidi la masse, on chauffa de nouveau jusqu'à ce que la température fût parvenue à 90° c.; à ce point on la sépara en trois parties A, B, C. B fut chauffée jusqu'à 95° c., et C jusqu'à 100° c.

Ces trois liqueurs soumises aux épreuves de la polarisation, montrèrent des pouvoirs rotatoires considérables dans le même sens, mais non pas d'égale intensité, comme nous allons le voir. Observées dans un tube d'égale longueur,

A chauffée jusqu'à	90° donna une rotation	de + 66°, 083 ♂ (1)
B	95°	de + 62°, 250 ♂
C	100°	de + 41°, 389 ♂

Prenant une portion de C, on la fit bouillir deux heures en ajoutant de l'eau pendant l'ébullition, et ramenant la liqueur à son volume primitif; son pouvoir rotatoire observé, elle ne donnait plus que + 25° 750, rotation qu'elle conserve au même degré d'intensité, quelque temps que l'ébullition se prolonge, pourvu que l'eau évaporée soit remplacée à mesure.

D'après les résultats ci-dessus énoncés, on voit que la fécule a éprouvé trois changemens d'état moléculaire bien prononcés. A 90° c. le mélange possède son pouvoir rotatoire le plus fort, et, en effet, à cette température il

(1) Je me sers du signe ♂ pour désigner la rotation à droite, et du signe ↰ pour la rotation à gauche.

n'y a que rupture des grains féculacés, et la dextrine est mise à nu avec sa grande force de rotation moléculaire. On le prouve facilement en ajoutant à la liqueur de l'alcool qui en précipite toute la dextrine.

Entre 90° et 95° c., son pouvoir rotatoire a un peu diminué, et cet abaissement peut avoir été causé par des circonstances peu importantes; mais à 100° sa constitution moléculaire change tout à coup comme l'indique l'affaiblissement brusque de sa force de rotation, et l'on reconnaît qu'en même temps la dextrine s'est transformée en sucre; car, si l'on sature alors la liqueur par le carbonate de chaux, puis qu'on la filtre et qu'on la concentre, elle donne un sirop très-sucré, dont la saveur est même beaucoup plus prononcée que celle du sirop d'amidon ordinaire.

Après la seconde réduction brusque, amenée par l'ébullition prolongée de la liqueur, c'est bien encore du sucre d'amidon qui se produit; mais ce sucre diffère considérablement du sucre d'amidon formé lors de la première réduction de la rotation, car celui-ci a un aspect différent, et possède un pouvoir moléculaire de rotation beaucoup plus énergique.

Tous ces phénomènes se reproduisent quand on remplace la quantité d'acide sulfurique employée dans cette expérience, par des doses plus grandes ou plus petites.

Seulement avec des doses plus fortes les phases parcourues sont plus rapides et correspondent à des degrés thermométriques inférieurs. Tandis qu'avec l'acide employé dans des proportions plus faibles, les phases sont au contraire plus lentes, et l'ébullition doit être prolongée pendant plus d'une heure pour amener le liquide au premier changement brusque de son pouvoir rotatoire.

Quand on veut seulement préparer de la dextrine par

l'action de l'acide sulfurique sur la fécule, on doit employer les doses suivantes :

50 grammes	de fécule.
600	d'eau.
10	d'acide.

On délaie la fécule dans une petite partie de l'eau, on mêle le reste de l'eau avec l'acide et on y verse la fécule; on chauffe alors en agitant continuellement. Vers 65 à 70° c., le mélange se prend en une gelée claire qui se dissout peu à peu, et la masse parvenue à 91° c. est très-liquide. On la maintient pendant quelques minutes à ce degré, en ayant grand soin de ne pas le dépasser. La liqueur refroidie reste liquide, elle est légèrement opaline; en l'abandonnant à elle-même pendant vingt-quatre heures, on y trouve un précipité floconneux très-peu abondant, d'un blanc grisâtre, formé des tégumens déchirés par l'action de l'acide, divisés d'abord dans la liqueur, et qui par leur pesanteur plus grande se sont rassemblés au fond du vase.

On jette la liqueur sur un filtre, elle passe très-facilement et très-limpide; on y ajoute alors de l'alcool jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus. La dextrine se dépose sous forme d'une poudre blanche. Comme elle entraîne un peu d'acide sulfurique, après avoir décanté l'alcool on la dissout dans une petite quantité d'eau, d'où on la précipite de nouveau. On la lave ensuite avec de l'alcool bouillant, et on l'expose à l'étuve où elle se dessèche rapidement; elle est alors très-blanche, et ne contient pas d'acide sulfurique en quantité appréciable par les réactifs. On pourrait, au lieu de précipiter par l'alcool, saturer la liqueur acide par du carbonate de chaux, filtrer et faire évaporer au bain-marie; mais le sulfate de chaux en se précipitant entraîne avec lui une grande quantité de dextrine qu'il n'abandonne que très-difficilement.

La dextrine retient aussi une certaine proportion de sulfate de chaux ; pour obvier à ces deux inconvéniens, il faudrait laver plusieurs fois à l'eau froide le sulfate de chaux précipité pour lui enlever la dextrine, et aussi redissoudre la dextrine dans une petite quantité d'eau qui ne s'emparerait pas du sulfate de chaux. On obtiendrait alors de la dextrine aussi pure que par le procédé de l'alcool.

3°. *Par la diastase.* Le procédé le plus simple et le plus facile à employer pour l'extraction de la dextrine, est bien sans contredit celui qui consiste à faire agir l'orge germée sur la fécule.

En étudiant l'influence déjà observée de l'orge germée pour opérer la liquéfaction de la fécule, MM. Payen et Persoz en ont isolé une substance à laquelle ils ont donné le nom de *diastase*, qui exprime son pouvoir de séparation. La diastase se développe pendant la germination dans toutes les graines des céréales, et généralement dans toutes celles qui contiennent de la fécule. Le rôle de cette substance est de déchirer pendant la germination les globules féculacés, de mettre la gomme intérieure en liberté, d'en transformer une partie en sucre, et de préparer ainsi la nourriture au végétal pendant son premier accroissement. Pour obtenir la diastase à l'état de pureté, on opère ainsi : on délaie de l'orge germée concassée dans une petite quantité d'eau froide, on laisse en contact pendant un quart d'heure ; on filtre, et la liqueur claire est chauffée au bain-marie : arrivée à la température de 55 à 60° c., elle s'opalise. Ce changement est dû à une matière azotée qui se coagule à ce degré de chaleur. On filtre de nouveau la liqueur, et on y verse de l'alcool très-concentré qui en précipite la diastase.

La diastase est sous forme de poussière blanche incristallisable, très-soluble dans l'eau et complétement

neutre; elle n'a aucune action sur les plans de polarisation des rayons lumineux. Une partie de cette substance suffit pour faire éclater à l'aide de la chaleur deux mille parties de fécule. Chauffée à 80°, elle perd tout à coup cette propriété.

Pour extraire la dextrine au moyen de l'orge germée, on prend ;

10 parties de fécule.
1 partie d'orge germée.
30 parties d'eau.

On laisse l'orge dans l'eau pendant un quart d'heure, on passe dans un linge et on chauffe cette liqueur à 30° ; alors on y ajoute la fécule délayée dans une petite quantité d'eau, on continue de chauffer; à 60° la masse se prend en gelée, mais se liquéfie entièrement dans son passage de 65 à 70° c.; on porte alors promptement la liqueur à l'ébullition pour arrêter l'action de la diastase sur la dextrine.

On voit se précipiter dans la liqueur des flocons membraneux assez volumineux, qui ne sont formés bien évidemment que des sacs tégumentaires agglomérés, sur lesquels la diastase n'a plus aucune espèce d'action.

On retire la liqueur du feu, on la laisse refroidir et on la filtre; elle passe avec facilité et très-limpide. Cette liqueur ne bleuit pas par l'iode, mais prend seulement une couleur rouge vineuse.

On peut en obtenir la dextrine par une simple évaporation, soit à l'étuve, soit à la chaleur du bain-marie; mais cette substance obtenue ainsi n'est pas pure; elle contient toujours une certaine quantité de sucre d'amidon, qui s'est formé sous l'influence de la diastase pendant le passage de la liqueur de 65 à 80° c., et de plus elle a une saveur désagréable, causée par une huile particulière contenue dans les tégumens de la fécule.

On la purifie en faisant réduire la liqueur à la moitié

de son volume par une évaporation ménagée, puis précipitant par l'alcool qui retient le sucre et l'huile essentielle, on décante l'alcool et on opère la dessiccation de la dextrine à l'étuve.

Si au lieu d'arrêter l'action de la diastase en portant la liqueur à l'ébullition, on la maintient dans les limites de 65 à 75° c. pendant quelques heures, on voit que la dextrine a été transformée en partie en sucre, mais seulement dans le rapport de 25 à 100; et il paraît impossible d'obtenir ainsi une plus grande quantité de matière sucrée. Il en résulte un sirop de dextrine qui est fort agréable.

On peut encore obtenir la dextrine par l'action des différens acides et alcalis sur l'amidon; car toutes ces substances ont la propriété d'user les enveloppes corticales des globules et de mettre ainsi la dextrine à nu.

Préparée par l'un ou l'autre de ces différens procédés, la dextrine possède des caractères physiques toujours semblables, comme le prouve l'identité de son pouvoir de rotation moléculaire.

Propriétés. La dextrine est parfaitement neutre, se décompose par le feu et donne tous les produits ordinaires des matières végétales non azotées; très-soluble dans l'eau, d'où elle est précipitée par l'alcool et le sous-acétate de plomb; la solution aqueuse d'iode la colore en rouge vineux; traitée par l'acide sulfurique, comme la fécule entière, elle se transforme aussi en matière sucrée; avec l'acide nitrique elle ne donne pas d'acide mucique, en quoi elle diffère essentiellement de la gomme. Le sens de son pouvoir rotatoire, opposé à celui de la gomme, est encore un indice moléculaire qui l'en distingue également.

Dissoute dans l'eau et mise en présence de la levure, elle ne fermente pas lorsqu'elle est pure; mais si elle

contient des quantités de sucre, même très-minimes, elle est entraînée dans la fermentation.

Si on abandonne à elle-même, avec ou sans le contact de l'air, une solution de dextrine parfaitement limpide, il s'y forme graduellement un précipité blanc pulvérulent qui s'accroît de jour en jour. Séparé par décantation, ce produit n'est plus soluble dans l'eau froide, ce qui est naturel, puisqu'il s'est séparé de ce liquide par précipitation ; mais si on le fait bouillir quelque temps dans l'eau, il s'y redissout et y porte la grande force rotatoire vers la droite, qui caractérise la dextrine non altérée.

Cette nouvelle substance se rapproche beaucoup par ses apparences de l'*inuline ;* mais sa rotation à droite fournit à MM. Biot et Persoz un moyen de la distinguer de cette substance, qui tourne à gauche les plans de polarisation.

Usages. La dextrine est employée maintenant dans les arts, et remplace la gomme dans tous les cas où cette substance est de première nécessité.

Mais je désire surtout fixer ici l'attention sur son emploi en médecine, car la dextrine, par la modicité de son prix et la facilité avec laquelle on se la procure, pourrait être d'un grand avantage pour les hôpitaux et aussi pour la classe pauvre de la société, si on la substituait à la gomme arabique comme moyen thérapeutique.

M. Serres, médecin à l'hôpital de la Pitié, dans le service duquel je me trouve, a employé depuis un an la dextrine dans toutes les maladies où l'usage de la gomme arabique était prescrit, comme adoucissant et délayant, et a reconnu qu'elle possédait les mêmes propriétés médicales que cette dernière. Nous avons remarqué aussi que les malades se fatiguaient beaucoup moins vite de la solution de dextrine que de celle de gomme.

M. Serres l'administre aux mêmes doses et sous les mêmes formes que la gomme arabique.

Gomme arabique.

La gomme arabique jouit de la propriété de dévier à gauche les plans de polarisation, ce qui la distingue essentiellement de la dextrine.

Si on la soumet à l'action de l'acide sulfurique et de la chaleur, on observe que sa rotation à gauche s'affaiblit graduellement jusqu'à un certain degré de température qui varie avec les proportions d'acide employées, et qu'à ce point elle se porte tout à coup vers la droite avec une énergie beaucoup plus grande que ne l'était sa force primitive dans le sens opposé. Cependant la liqueur précipite encore complétement par l'alcool. La matière blanche précipitée, bien lavée à l'alcool, puis desséchée, reprend les apparences de la gomme la plus pure et produit comme elle de l'acide mucique. MM. Biot et Perroz ont nommé cette substance *gummi-dextrine*, pour désigner à la fois son origine, son analogie avec la dextrine et le sens de sa rotation.

Si au lieu de s'arrêter à la température à laquelle sa rotation est intervertie, on porte la liqueur acide à l'ébullition, et qu'on l'y maintienne pendant quelque temps, la rotation à droite prend une intensité un peu plus grande, qui est due à la transformation en sucre de la gummi-dextrine.

On sait que le ligneux est transformé en matière gommeuse sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Cette gomme peut être regardée comme de la dextrine, car elle possède aussi une rotation très-forte à droite, et forme un sucre analogue à celui d'amidon par l'action prolongée de l'acide.

Je me suis assuré, par expérience, que la ~~dextrine~~ Diastase est sans action sur les ligneux.

Sucres.

Les chimistes considéraient comme analogue au sucre de raisin tout sucre qui ne possédait pas, comme celui de cannes, la propriété de cristalliser régulièrement. M. Biot, à l'aide de la polarisation circulaire, vient d'assigner aux différens sucres des caractères positifs qui ne permettent plus maintenant de les confondre.

Sucre de cannes.

Le pouvoir de rotation moléculaire du sucre de cannes cristallisable est dirigé dans le sens droit, mais peut se modifier sous diverses influences. C'est ainsi que, lorsqu'on chauffe du sucre de cannes soit seul, soit même dans une solution aqueuse jusqu'à une température de 110° c., il se change en sucre incristallisable, et son pouvoir moléculaire se trouve être réduit fort au-dessous du sucre de cannes cristallisable, et dans le rapport de 60 à 84. Si on fait dissoudre ce sucre incristallisable dans l'eau chaude, qu'on fasse bouillir cette dissolution jusqu'à ce qu'elle soit arrivée au degré de concentration convenable pour former le sucre candi ordinaire, il reprend toutes les propriétés du sucre cristallisable.

Je vais rapporter ici une expérience de MM. Pelouze et Magalutti, curieuse par ses résultats.

Du sucre de cannes le plus pur a été dissous dans une certaine quantité d'eau distillée; puis la dissolution a été exposée à une ébullition très-longue au bain-marie dans un appareil de verre fermé où l'eau vaporisée retombait dans la masse après sa condensation, de sorte que l'ébullition avait lieu ainsi à volume constant. Après quelque temps de cette action, la dissolution a commencé peu à

eu à perdre de sa rotation vers la droite, puis elle est devenue neutre, puis a passé à gauche jusqu'à un certain terme où elle a fini par se fixer, et alors la dessiccation étant continuée à l'étuve, on a trouvé, au lieu du sucre primitif, un produit exactement analogue au sucre de raisin naturel solidifié par le temps; et tellement analogue, qu'il avait comme ce sucre repris en se solidifiant la rotation à droite d'une intensité toute pareille avec la propriété d'être comme lui non intervertible par l'acide sulfurique, au lieu que le sucre de cannes primitif éprouve sous l'influence de cet acide une interversion immédiate dans sa rotation.

Si, après avoir mis du sucre de cannes en présence de la levure, on arrête la fermentation dès qu'il se dégage quelques bulles d'acide carbonique, puis qu'on soumette la liqueur aux épreuves de la polarisation, on observe que sa rotation a été brusquement intervertie, et portée à gauche avec une intensité presque aussi grande que celle qu'elle possédait dans le sens opposé avant la fermentation.

Tous les acides végétaux et minéraux, convenablement étendus d'eau et aidés d'une certaine élévation de température, portent brusquement de droite à gauche la rotation du sucre de cannes, de même que la fermentation.

Dans ces deux cas, le sucre de cannes est transformé en sucre analogue à celui de raisin, car il ne possède plus la propriété de cristalliser, et agit sur les plans de polarisation dans le même sens que ce dernier, comme nous le verrons par la suite.

Sucre d'amidon.

On connaît jusqu'ici deux sucres d'amidon qui sont essentiellement différens dans leur rotation moléculaire.

Le premier s'obtient au premier abaissement brusque de la rotation de la dextrine ; lorsqu'on l'a dégagée de ses tégumens par l'influence de l'acide sulfurique étendu, c'est-à-dire lorsque cette substance arrive juste à se changer en sucre et à cesser d'être précipitable par l'alcool, ce sucre exerce une rotation moléculaire presque égale à celle du sucre de cannes. Il est solide, d'une blancheur parfaite, et offre à sa surface de petites pointes cristallines. La deuxième espèce de sucre d'amidon, que l'on obtient par l'action prolongée de l'acide sulfurique étendu, exerce une rotation moléculaire moins grande, et qui est à celle du sucre de cannes comme 60 à 84. Celui-ci est jaunâtre et moins bien cristallisé que le précédent.

Il est possible qu'il existe encore d'autres sucres intermédiaires ; par exemple, le sucre que l'on retire de la gomme en la traitant par l'acide sulfurique étendu, possède au moins en apparence toutes les propriétés du sucre d'amidon ; mais on ne sait pas s'il appartient à l'une ou l'autre des deux classes précédentes, et la végétation a également offert à M. Biot plusieurs sucres ayant des propriétés analogues, dont il n'a point constaté, et dont rien jusqu'à présent ne prouve l'identité avec les sucres d'amidon.

Tous ont la propriété de dévier à droite les plans de polarisation de la lumière, mais avec une moins grande force que le sucre de cannes, dont ils se distinguent essentiellement, en ce que leur rotation n'est pas intervertie par l'action des acides ni par la fermentation.

Sucre de raisin.

Ce sucre offre des différences très-grandes de constitution moléculaire, selon qu'on l'observe à l'état liquide, tel qu'il existe dans les raisins frais, ou bien lorsqu'il a été amené à l'état solide par l'action du temps.

Ainsi, quand on examine le suc du raisin, extrait par pression des grains mêmes, on voit qu'il tourne les plans de polarisation vers la gauche de l'observateur, qu'il diminue graduellement de pouvoir dans ce sens avec le temps, à mesure qu'il se rapproche de la solidification, et qu'il arrive enfin à tourner les plans de polarisation vers la droite d'une manière constante lorsqu'il s'est solidifié.

M. Biot, qui a découvert cette singulière propriété, s'assura par des expériences sur des raisins frais, puis sur des raisins secs des années précédentes, que les phénomènes se passent de la même manière dans l'intérieur de ces fruits par l'action du temps.

Les dissolutions de sucre de raisin solidifié conservent constamment leur rotation à droite, lorsqu'on les soumet à l'action des acides étendus ou de la fermentation.

Je dois parler ici des expériences que j'ai faites sur les sirops acides, et qui m'ont donné des résultats tout-à-fait semblables à ceux qu'on avait obtenus dans les expériences citées plus haut.

On sait que les sirops acides de groseilles, de limons, de mûres, etc., laissent déposer quelque temps après leur préparation un précipité tellement abondant, qu'il occupe souvent les deux tiers de la capacité des vases qui les renferment.

La polarisation circulaire m'offrant un moyen facile et en même temps très-exact pour examiner les modifications que ces composés éprouvent dans cette circonstance, je les soumis aux expériences suivantes :

M'étant procuré du sirop de limons, dans lequel s'était formé un dépôt très-abondant, je séparai par décantation la partie liquide, et sa rotation observée, je vis qu'elle déviait fortement à gauche les plans de polarisation; je retirai ensuite le précipité que je lavai à plusieurs reprises avec de petites quantités d'alcool, en

l'exprimant à chaque fois. Prenant alors 15 grammes de ce sucre sec, je le fis dissoudre dans 100 grammes d'eau distillée. La proportion de sucre était donc dans cette dissolution de $\frac{15}{115} = 0,1304$; la liqueur pesait spécifiquement 1,0478; observée dans un tube de 505 millimètres de longueur, la polarisation y développe des couleurs très-manifestes, indiquant une rotation à droite de $+ 8^{\circ}.55$ ♂. Si l'on compare cette rotation à celle qu'aurait produite une dissolution de sucre de cannes faite avec ces circonstances de proportion et de densité, on verra qu'elle est six fois plus faible.

Je mis cette dissolution en contact avec la levure; elle fermenta promptement et dégagea un gaz que les réactifs m'ont fait reconnaître pour du gaz acide carbonique. Cela fait, je filtrai la liqueur, l'observai de nouveau dans le tube de 505 millimètres, où elle parut rouge, et donna une rotation toujours à droite de $+ 4^{\circ}.15'$. Cette rotation est moindre que la précédente, mais dirigée dans le même sens; elle indique que la fermentation a affaibli la rotation en consommant une portion du sucre, mais ne l'a pas intervertie. C'est là un caractère du sucre de raisin solidifié.

Pour achever d'éprouver ce sucre, je fis une nouvelle dissolution, dans les mêmes proportions que la précédente. Je pris 98 centimètres cubes de cette liqueur, auxquels j'ajoutai : eau 10 centimètres et acide sulfurique 10 centimètres. Le tout fut porté lentement à l'ébullition. A cette température, la liqueur se colora sensiblement, et observée dans le tube de 500 millimètres, elle parut rouge et donna une rotation de $+ 8^{\circ}$.♂, c'est-à-dire qu'elle n'avait pas été sensiblement modifiée; autre caractère du sucre de raisin solidifié.

Tous ces résultats s'accordent pour montrer le sucre dont il s'agit, comme étant analogue par ses caractères physiques au sucre de raisin amené à l'état solide.

J'examinai de la même manière deux sucres qui s'étaient ainsi solidifiés, l'un dans du sirop de groseilles, l'autre dans des confitures de cerises. Tous deux me donnèrent des rotations vers la droite comme le sucre précédent ; mais le sucre retiré des confitures de cerises avait une rotation un peu plus faible que celle des deux autres sucres, ce qui est facile à expliquer en se rappelant que le sucre de raisin, qui se solidifie, n'acquiert que graduellement sa plus grande rotation vers la droite.

On peut tirer de ces faits une explication très-simple des modifications progressives qu'éprouve le sucre de cannes dans les sirops acides, et tous les autres composés acides où il entre comme condiment, et pour la préparation desquels on emploie ordinairement une température d'au moins 100° c. Le sucre de cannes se trouvant en contact dans les sucs de groseilles, de limons, de cerises, de mûres, etc., avec l'acide citrique ou tout autre acide végétal à une température élevée, est tout à coup transformé en sucre de raisin. C'est donc ce sucre qui existe dans les sirops acides, leur communique d'abord la grande rotation à gauche que j'ai signalée dans le sirop de limons, et qui, prenant plus tard un état moléculaire différent en se solidifiant, possède alors la propriété de tourner vers la droite les plans de polarisation, comme nous venons de le voir par l'examen de ces sucres précipités ; ils se déposent dans le sirop acide en vertu de leur solubilité moins grande que celle du sucre de cannes et du sucre de raisin non solidifié.

Pensant que la connaissance de ces faits pourrait être appliquée utilement à la préparation des sirops acides, je cherchai à déterminer par l'expérience à quelle température le sucre de cannes se trouvait transformé en sucre de raisin sous l'influence des acides végétaux, et j'arrivai à ce but en opérant ainsi :

Je fis dissoudre à la température ordinaire,

	375 grammes	de sucre de cannes.
	30	d'acide citrique.
Dans	1,125	d'eau distillée.

La rotation de cette dissolution observée me donna + 46°,30′♂. Je la mis alors dans un ballon à long col, pour empêcher autant que possible l'évaporation de l'eau, puis la chauffai, en y tenant un thermomètre centigrade, jusqu'à ce que la température fût parvenue à 60° c. A ce point, je séparai la liqueur en 8 parties, que je nomme : A, B, C, D, E, F, G, H.

La première A fut laissée pour être observée ainsi ; B fut chauffée jusqu'à 65° ; C à 70 ; D à 80° ; E à 85° ; F à 90° ; G à 100° ; et H fut maintenue à l'ébullition pendant un quart d'heure : sa température s'était élevée à 102°.

Toutes ces liqueurs, après la filtration, étaient limpides et incolores, elles furent ramenées toutes à la densité que possédait la dissolution avant d'être chauffée ; se trouvant ainsi bien comparables, je les soumis aux épreuves de la polarisation. Toutes manifestèrent de vives couleurs et montrèrent des pouvoirs rotatoires dont le tableau suivant désigne les valeurs et les différences.

NATURE DE LA LIQUEUR.	SA COULEUR observée dans un tube de 263 millimètres.	ROTATION observée exprimée en degrés centimètres.
Dissolution observée avant d'être chauffée.	blanc bleuâtre.	+ 46° 30′ ♂
A, chauffée à 60°. . . .	*Id.*	+ 46° 30′ ♂
B, *id.* à 65°. . . .	*Id.*	+ 40° 50′ ♂
C, *id.* à 70°. . . .	*Id.*	+ 36° 30′ ♂
D, *id.* à 80°. . . .	*Id.*	+ 19° ♂
E, *id.* à 85°. . . .	*Id.*	+ 5° 15′ ♂
F, *id.* à 90°. . . .	*Id.*	— 13° 30° ♄
G, *id.* à 100°. . . .	*Id.*	— 13° 30° ♄
H, *id.* à l'ébullition pendant $\frac{1}{4}$ d'heure sa température s'était élevée à 102°.	*Id.*	— 13° 30° ♄

Il résulte d'ailleurs des expériences faites par M. Biot, que si au lieu d'acide citrique on eût employé de l'acide sulfurique à la dose d'un dixième ou davantage du poids du sucre, il aurait suffi de porter le mélange à une température comprise entre 65° et 75° c., pour obtenir une rotation égale à quatre dixièmes de la rotation primitive, c'est-à-dire dans le cas actuel, 17° 48′♄. Alors cette rotation fût demeurée la même en augmentant la dose de l'acide, pourvu que les limites de la température fussent restées les mêmes. Ainsi, dans l'expérience que nous venons de citer, il est présumable qu'il faudrait augmenter la dose de l'acide citrique pour atteindre cette rotation limite, si toutefois l'acide citrique est assez énergique pour la donner, ce que l'on ne peut savoir avant d'avoir fait l'expérience.

Il résulte de ces observations, qu'à 60° le sucre de cannes n'avait pas subi de modification, puisqu'on le retrouve avec tout son pouvoir de rotation moléculaire dans le

sens droit; mais on voit que dans le passage de 60° à 85, la liqueur perd graduellement sa rotation à droite, et que, parvenue à 90°, elle acquiert subitement un pouvoir rotatoire à gauche de 13°30′ ♂, qui n'augmente pas d'intensité, même par une ébullition assez prolongée de la liqueur, ce qui prouve qu'à la température de 90° le sucre de cannes a été entièrement converti en sucre de raisin.

On peut déduire de cette expérience ce fait pratique, qu'il ne faut pas dépasser la température de 60° toutes les fois que l'on a une solution de sucre de cannes à faire dans un suc de fruits acides ou une dissolution acide quelconque, et qu'en se tenant vers cette limite de 60°, on conservera le sucre de cannes dans son état moléculaire primitif; ce qui est, je crois, important, attendu que le sucre de raisin possède une saveur sucrée beaucoup moins développée que celle du sucre de cannes, et doit ainsi rendre les produits moins agréables; c'est à l'expérience qu'il appartient de décider cette question.

Qu'il me soit permis d'émettre ici une opinion vers laquelle je suis conduit par les faits précédens : c'est que l'on peut admettre, avec quelque raison, que le sucre de raisin, qui se trouve dans tous les fruits et aussi dans la sève de quelques arbres, a été au moment de sa formation du sucre de cannes qui s'est changé en sucre de raisin, sous l'influence des acides que l'on rencontre toujours dans les végétaux, ou même seulement par l'action de la végétation, sorte de fermentation vivante.

Miel.

Le *miel* est formé de deux principes immédiats, l'un cristallisable, l'autre incristallisable, qui sont doués d'un pouvoir rotatoire contraire.

Le cristallisable agit dans le sens droit; l'incristallisable dans le sens gauche.

Ils ont ainsi une grande analogie avec les sucres de raisin liquide et solidifié.

Sucre de lait.

Le *sucre de lait* possède une rotation à droite assez grande.

Mannite.

La *mannite* est sans action sur les plans de polarisation.

M. Biot a démontré de plus,

1°. Que l'essence de térébenthine est constituée différemment que l'essence de citron ;

2°. Que le camphre des laurinées diffère du camphre des labiées ; car ces substances possèdent des propriétés de rotation moléculaire dans des sens contraires.

3°. Que la gélatine et l'albumine étant douées d'une certaine action sur les rayons polarisés, ce caractère pourra servir à l'examen des fluides animaux qui contiennent ces substances.

Mais c'est surtout à des recherches de physiologie végétale que M. Biot a fait une belle application des lois de la polarisation. Les limites que je me suis tracées ne me permettent pas de rapporter ici les intéressans résultats des expériences que cet habile observateur fit le printemps dernier, sur la nature de la sève et la nutrition des végétaux. Je fus assez heureux pour l'assister dans ce travail, et c'est alors que j'étudiai, sous ce savant maître, les phénomènes de la polarisation circulaire.

Je terminerai cette thèse en disant que l'application de ces phénomènes aux analyses organiques, est une des

plus importantes découvertes de notre époque, par les services qu'elle est destinée à rendre à cette branche de la chimie, en lui servant de guide dans une multitude d'opérations, où elle marchait jusqu'ici aveuglément; car la polarisation circulaire a cela de particulièrement utile, qu'elle peut découvrir ainsi l'existence d'un principe actif, et même en assigner la proportion, lorsqu'il se trouve actuellement mêlé à d'autres principes qui n'exercent pas d'action de ce genre, sans qu'on soit obligé pour cela de séparer le principe actif à l'état de pureté, ce qui offre des difficultés très-grandes, surtout dans l'analyse organique.

SUB-SULFAS STIBII.

℞ Stibii. 500
Acidi Sulfurici (66s). 750

Incalescant in vase figulino identidem agitando, cavendo ne vaporibus Acidi Sulfurosi os naresque invadantur; tamdiùque pergatur, donec mixta colorem ex albo cinereum induerint; eluatur accuratè materies ut acido omni careat superfluo. Servetur quod superest; et erit Sub-Sulfas Stibii.

EXTRACTUM CICUTÆ CUM FÆCULA.

℞ Cicutæ officinalis. . . . . *q. libet.*

Contunde et succum exprime. Cola per telam textûs densioris. Divide effundendo in orbes planos faventinos, in vaporario reponendos sub calore 35 ad 40 (43, 75 ad 50 centig.). Ubi succus cò vaporaverit usque dùm siccus évaserit, aut saltèm in mollitiem constiterit pilulis aptam, eximatur et servetur ad usum, vase clauso.

VINUM DE KINAKINA.

(*Cinchona Condaminea.*)

℞ Corticis Kinækinæ cineritii in pulverem
redacti libram semis, vel. 250
Conjice in *matratium* et superaffunde
Alcoolis (12=22 B°) libram unam, vel. . . 500
Macerentur in Alcoole identidem agitando
per vigenti quatuor horas.
Addantur deindè
Vini rubri generosi libræ sex, vel. 3,000

Macerentur simul per quatuor dies, agitando sæpiùs de die: ac demùm percoletur et per chartam trajiciatur liquor, qui lagenis probè obturatis exceptus, in cellâ vinariâ asservandus est.

Ratio Corticis ad liquida in quibus maceratur erit 1 ad 14.

SYRUPUS BALSAMICUS DE TOLU.

℞ Balsami Tolutani electi et triti libram semis, vel.	250
Aquæ communis libras duas, vel.	10,000

Digerantur balneo maris per duodecim horas in vase clauso, identidem agitando.

Liquori elutriato et per chartam trajecto adde Sacchari albissimi duplum.

Et fiat Syrupus, vase clauso.

PASTILLI DE MENTHA PIPERITA.

℞ Sacchari albissimi uncias duas, vel.	64
Aquæ menthæ fragrantissimæ uncias duas, vel.	64

Coque, secundùm artem, ad Electuarii mollioris densitatem, in pultario manubriato et in acumen rostrato.

Intereà,

℞ Sacchari albissimi in pulverem crassiorem contriti, excluso per cribrum pollinarium quod in pulvere subtilius est, uncias quatuor, vel.	128
Olei volatilis de Menthâ Piperitâ drachman semis, vel.	2

Ex quibus accuratissimè mixtis fiat Elæo-Saccharum quod saccharo priùs decocto, adhuc calenti, spatulâ argenteâ diligenter admisceatur; illicò tunc et expeditè per acumen pultarii, veruculo juvante, liquida adhucdùm materies suprà nitidum marmor, vel in chartam supràmarmor extensam, guttatìm effundetur. Refrigeratæ et concretæ guttulæ,super incerniculum disponantur, et sub remisso caloris gradu, per aliquot horas siccari pergant.

Sic habebuntur Pastilli de Menthâ Piperitâ loco sicco servandi.

ACIDUM BENZOICUM PER SUBLIMATIONEM
(*Olim flores Benzoìni.*)

℞ Benzoës optimæ, in pulverem tritæ non tenuissimum. . . . . *quantùm opus erit.*

Habeantur cymbia duo fictilia, quorum unum inversum alteri imponatur. Benzoë impleatur inferius, superiusque ipsi aptetur, junctis invicem oris, circumductâ chartaceâ fasciâ conglutinatis. In superius autem cymbium aëri, cum lubebit identidem pateat exitus per angustum foramen chartulâ obturandum.

His ità coaptatis, igne supposito, modico calore in superius cymbium Acidum Benzoicum concrescet in flores albissimos, singulis horis colligendos. Ubi autem flavescent cessandum est.

Servabuntur in vase accuratè clauso.

CYANURETUM HYDRARGYRI.

℞	Cyanureti ferri.	500
	Oxidi Hydrargyri rubri.	250

Trita in pulverem excipiantur vase fictili, quibus adde

Aquæ stillatæ.	3,000

Bulliant sæpius agitando spatulâ ferreâ, trajicianturque per chartam emporeticam.

Residua materies eluatur in Aquæ bullientis. 500

Mixti liquores vaporent, donec pellicula innatet. Tùm secedent crystalli Cyanureti Hydragyri, quas sæpius solvendo, vaporandoque, puras obtinebis.

ACETAS MORPHINÆ.

℞	Morphinæ.	4
	Aquæstillatæ.	8

Diluatur sedulò in cymbio porcellaneo Morphina, addaturque

Acidi Acetici . . . . *quantum sufficit*,

donec aliquantulum ruborem induat immersa charta ex Crotone cærulea. Vaporet liquor ad syrupi densitatem, et hypocraterio exceptus lentè vaporare pergat, aut ad solem, aut in calidario. Salem in pulverem tritum serva. Acetas Morphinæ nullo crystallorum ordine concrescit.

TINCTURA DE FOLIIS DIGITALIS PURPUREA.

♃ Foliorum digitalis purpureæ in pulverem tritorum. . . . . 200.
Alcoolis (22=32^{s} B^{é}). 800

Digerantur per sex dies coletur tinctura et servetur ad usum.

Confectas et perfectas materies professorum judicio, subjecit, die 26 aprilis mensis, anni 1834, in scholâ pharmaceuticâ Parisiensi, Frédéric Thinus, *Fontibellaqueo natus.*

PARIS.—IMPRIMERIE ET FONDERIE DE FAIN,
RUE RACINE, N°. 4, PLACE DE L'ODÉON.